

JP2000082639 A

MANUFACTURE OF Nb CAPACITOR

NEC CORP

Inventor(s): ;KUGE NORIKO ;YOSHIDA KATSUHIRO ;NISHIYAMA TOSHIHIKO

Application No. 10250255 JP10250255 JP, Filed 19980904,A1 Published

20000321Published 20000321

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an Nb solid electrolytic capacitor for which the abnormal frequency characteristic behavior of a dielectric loss ($\tan\delta$) is suppressed.

SOLUTION: In a method for manufacturing an Nb solid electrolytic capacitor, the capacitor is manufactured by forming a laminated film upon a first laminated body provided with an Nb anode body, an Nb oxide layer, and a solid electrolyte layer formed in the Nb oxide layer. The method includes a step of removing the adsorbed water between the Nb oxide layer and the solid electrolyte layer by heat-treating the first laminated body or a second laminated formed by laminating one or more films in the first laminated body at 200-240 - C in a nitrogen atmosphere.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-82639

(P2000-82639A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 G 9/04	3 0 7	H 0 1 G 9/04	3 0 7
		9/02	3 3 1 H
9/028		9/05	H

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-250255	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成10年9月4日 (1998.9.4)	(72) 発明者	久下 徳子 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	吉田 勝洋 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	西山 利彦 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	100080816 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 Nbコンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動が抑制されたNb固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 Nb陽極体と、Nb酸化物層と、前記Nb酸化物層に形成された固体電解質層を具備する第1積層体に、積層膜を形成してNb固体電解コンデンサを得る製造方法であって、前記第1積層体又は前記第1積層体に1層以上の積層膜を形成した第2積層体を窒素雰囲気中において200～240℃で熱処理して、前記Nb酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去する工程を含むNb固体電解コンデンサの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記 Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備する第 1 積層体に、積層膜を形成して Nb 固体電解コンデンサを得る製造方法であって、

前記第 1 積層体又は前記第 1 積層体に 1 層以上の積層膜を形成した第 2 積層体における、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去する工程を含むことを特徴とする Nb 固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】前記第 1 積層体又は前記第 2 積層体を熱処理して、前記吸着水を除去することを特徴とする請求項 1 に記載の Nb 固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】前記第 1 積層体又は前記第 2 積層体を 200℃以上で熱処理することを特徴とする請求項 2 に記載の Nb 固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】前記第 1 積層体又は前記第 2 積層体を低湿度の雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項 2～3 のいずれかに記載の Nb 固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載の Nb 固体電解コンデンサの製造方法により製造され、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去したことを特徴とする Nb 固体電解コンデンサ。

【請求項 6】Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記 Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備する Nb 固体電解コンデンサであって、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間に前記 Nb 酸化物層に吸着する吸着水を有さないことを特徴とする Nb 固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Nb を使用するコンデンサ、より詳細には、Nb 固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、コンデンサとして、Nb コンデンサ、より詳細には、コンデンサ用陽極体としてニオブを使用する Nb 固体電解コンデンサがある。Nb 固体電解コンデンサの典型的な製造例の概略について、以下に、工程ごとに説明する。

【0003】1) 〈粉末調合工程〉

Nb 粉末に液状バインダーを添加して混合し、Nb 粉末が凝集した Nb 二次粒子を造粒する。この Nb 二次粒子の造粒粉をふるいにかけて、巨大な Nb 二次粒子の凝集粉を取り除き、粒度のそろった Nb 二次粒子を得る。

【0004】2) 〈圧縮成形・焼結工程〉

前記粉末調合工程で作成した、粒度のそろった Nb 二次粒子の造粒粉を用いてコンデンサ用陽極体を作成する。即ち、Nb ワイヤのリード線を Nb 二次粒子の造粒粉に埋設して、圧縮成形体を作成する。その後、10⁻⁵Torr

以下の真空中において、1200～1300℃の高温で、作成した Nb 二次粒子の造粒粉の圧縮成形体を焼結し、コンデンサ用陽極体を得る。

【0005】3) 〈化成工程〉

前記圧縮成形・焼結工程で得られたコンデンサ用陽極体の表面に、陽極酸化法により誘電体である Nb の酸化物層を形成する。陽極酸化法とは、電解液中に陽極体と対抗電極を浸せし、陽極体を対抗電極より高電位に保つことにより、陽極体表面に酸化物層を形成する方法である。電解液の一例として 0.6 体積%のリン酸水溶液を用いて、60℃の液温で陽極酸化を行う。

【0006】4) 〈固体電解質層形成工程〉

前記工程で形成した Nb の酸化物層である誘電体層の上に、固体電解質層を形成する。固体電解質層は、導電性高分子、例えば、ポリピロニルを重合させることで形成する。

【0007】5) 〈グラファイト層、Ag 層形成～モールド外装工程〉

固体電解質層を形成後、形成した固体電解質層の表面に、順次、グラファイト層、Ag 層を形成する。その後、得られた積層体を樹脂でモールド外装する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の製造方法で製造された Nb 固体電解コンデンサは、放置しておく誘電損失 (tan δ) の異常な周波数特性挙動が確認されるという欠点を有していることが判明した。例えば、図 2 (a) に示すようなものである。本発明は、誘電損失 (tan δ) の異常な周波数特性挙動が抑制された Nb 固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の Nb 固体電解コンデンサの製造方法は、Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記 Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備する第 1 積層体に、積層膜を形成して Nb 固体電解コンデンサを得る製造方法であって、前記第 1 積層体又は前記第 1 積層体に 1 層以上の積層膜を形成した第 2 積層体における、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去する工程を含むことを特徴とする。

【0010】本発明の Nb 固体電解コンデンサは、本発明の Nb 固体電解コンデンサの製造方法により製造され、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去したことを特徴とする。また、本発明の Nb 固体電解コンデンサは、Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記 Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備する Nb 固体電解コンデンサであって、前記 Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間に前記 Nb 酸化物層に吸着する吸着水を有さないことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者の知見によれば、従来の

製造方法で製造されたNb固体電解コンデンサにおいて、誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動がみられる原因は、Nb酸化物層皮膜と固体電解質層との界面に水分が吸着しているためと考えられる。即ち、この水分がダイポール（双極子）となり、外界からのある周波数に対して誘電率が大きく変化する現象がみられる。一般にこの現象を誘電分散といい、このとき誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動がみられる。

【0012】従って、Nb陽極体と、Nb酸化物層と、前記Nb酸化物層に形成された固体電解質層を具備する第1積層体（以下、「第1積層体」という。）又は前記第1積層体に1層以上の積層膜を形成した第2積層体（以下、「第2積層体」という。）における、前記Nb酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水（以下、「吸着水」という。）を除去することにより、好ましくは前記Nb酸化物層に吸着した吸着水を除去することにより、製造後のNb固体電解コンデンサでは、誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動が抑制され、静電容量を安定化することができる。

【0013】好ましくは、第1積層体又は第2積層体を熱処理して、吸着水を除去する。第2積層体としては、例えば、第1積層体の固体電解質層の表面にグラファイト層を形成した積層体、さらには、この積層体のグラファイト層の表面に銀等の金属を含有する層を形成した積層体がある。

【0014】第1積層体又は第2積層体は、好ましくは200℃以上、より好ましくは200℃～240℃で熱処理する。200℃以上で熱処理することにより、吸着水を良好に除去することができる。

【0015】第1積層体又は第2積層体は、好ましくは低湿度の雰囲気中、例えば低湿度の窒素中で熱処理する。第1積層体又は第2積層体を低湿度の雰囲気中で200℃以上で熱処理することにより、吸着水をより一層良好に除去することができる。

【0016】第1積層体は、例えば、Nb粉末からNb二次粒子を造粒する工程、Nb二次粒子を圧縮成形して圧縮成形体を得る工程、Nb二次粒子の圧縮成形体を焼成してNb陽極体を形成する工程、Nb陽極体にNbの酸化物層を形成する工程、Nb陽極体に形成したNbの酸化物層に固体電解質層を形成する工程により製造することができる。

【0017】

【実施例】本発明の実施の形態について更に詳細に説明すべく、具体的な実施例に即して以下に説明する。なお、以下、「Nbコンデンサ」とは、コンデンサ用陽極体としてNbを使用する固体電解コンデンサを示し、「Taコンデンサ」とは、コンデンサ用陽極体としてTaを使用する固体電解コンデンサを示す。

【0018】〔実施例1〕〔実施例1の構成〕
本実施例ではコンデンサ用陽極体としてNbを使用する

電解コンデンサの製造方法を説明する。製造工程のフローチャートを図1に示す。図示した製造工程において、固体電解質層形成後からモールド外装までの工程の間でのいずれかの工程で、Nb酸化物層と固体電解質層との間の吸着水を除去するための熱処理を導入するという特徴がある。それぞれの工程について以下に説明する。

【0019】1) 〈粉末調合工程〉

Nb粉末に液状バインダーを添加して混合し、Nb粉末が凝集したNb二次粒子を造粒する。このNb二次粒子の造粒粉をふるいにかけ、巨大なNb二次粒子の凝集粉を取り除き、粒度のそろったNb二次粒子を得る。

【0020】2) 〈圧縮成形・焼結工程〉

前記粉末調合工程で作成した、粒度のそろったNb二次粒子の造粒粉を用いてコンデンサ用陽極体を作成する。即ち、Nbワイヤのリード線をNb二次粒子の造粒粉に埋設して、圧縮成形体を作成する。その後、 10^{-5} Torr以下の真空中において、1200～1300℃の高温で、作成したNb二次粒子の造粒粉の圧縮成形体を焼結し、コンデンサ用陽極体を得る。

【0021】3) 〈化成工程〉

化成工程は、前記圧縮成形・焼結工程で得られたコンデンサ用陽極体の表面に、陽極酸化法により誘電体であるNbの酸化物層を形成する工程である。陽極酸化法とは、電解液中に陽極体と対抗電極を浸せきし、陽極体を対抗電極より高電位に保つことにより、陽極体表面に酸化物層を形成する方法である。本実施例では電解液として0.6体積%のリン酸水溶液を用いて、60℃の液温で陽極酸化を行う。

【0022】4) 〈固体電解質層形成工程〉

前記化成工程で形成したNbの酸化物層である誘電体層の上に、固体電解質層を形成する。本実施例では、固体電解質層は、導電性高分子であるポリピロール (Ppy) を重合させることで形成する。

【0023】5) 〈Nb酸化物層と固体電解質層との間の吸着水を除去する熱処理工程〉

Nb陽極体に形成されたNb酸化物層と固体電解質層との間の吸着水は、熱処理により除去することができる。通常は、Nb酸化物層に固体電解質層を形成した後に熱処理を行って、吸着水を除去することができる。固体電解質層を形成した後には、形成した固体電解質層の表面に、順次、グラファイト層、Ag層を形成して、Nbコンデンサを得て、得られたNbコンデンサを樹脂でモールド外装する。なお、Ag層は、例えば、Agペーストを加熱等により硬化させて形成した層にすることができる。

【0024】固体電解質層を形成した後からこのモールド外装工程までに、少なくとも1回の熱処理を行って、Nb陽極体に形成されたNb酸化物層と固体電解質層との間の吸着水を除去する。この熱処理は、空気中において200℃～240℃で瞬間的に熱をかける処理であ

る。

【0025】〔実施例1の動作の説明〕本発明の特徴である熱処理の説明を行う。この熱処理は200℃～240℃の熱を空气中でNbコンデンサ又は製造途中のNbコンデンサに吹き付ける。この熱処理は、Nb酸化物層であるNb酸化皮膜と固体電解質層との界面に存在する吸着水を除去すると考えられている。

【0026】〔実施例1の効果の説明〕図2の(a)に、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理を行わずに製造され、室温放置しておいたモールド実装後のNbコンデンサの静電容量と誘電損失($\tan \delta$)の周波数特性を示す。但し、バイアス電圧はかけていない。図2の(a)には、誘電損失($\tan \delta$)に異常な挙動がみられ、1kHz付近で極大値がみられた。しかし、図2の(b)に示されるように、固体電解層形成後に少なくとも一度200℃以上の熱処理を行った実施例1の場合には前記異常な挙動は抑制され、また再び出現することはなかった。

【0027】この理由は以下の様に説明できる。この熱処理は、Nb酸化皮膜表面に存在する吸着水を除去すると考えられている。図3に示すように、Nb酸化物層であるNb酸化皮膜の欠陥部は、粒界部分などと考えられ、エネルギー的に活性なのでよく水分などが吸着しやすい。

【0028】この吸着水層は、Nb酸化皮膜とポリピロール(Ppy)などの固体電解質層との密着を妨げてきた。また、この水分子がダイポール(双極子)として働き、外界からの周波数変動によって静電容量が変化する(誘電分散といわれる)現象が生じる。熱処理によって、この吸着水を除去して酸化皮膜と固体電解質層との密着が高まる。そうすると、誘電損失($\tan \delta$)の異常な挙動の抑制が可能になり、ゆえに容量の安定化が発現する。

【0029】〔比較例1〕〔比較例1の構成〕本比較例の工法としては、陽極体としてTaを用いた固体電解コンデンサの製造工法を用いた。即ち、本比較例の製造工程等は、陽極体としてTaを用い、NbワイヤのかわりにTaワイヤを用いる以外は前記実施例1とほぼ同じである。

【0030】〔比較例1の動作の説明〕陽極体としてTaを用いた場合についても、説明した前記実施例1とほぼ同じである。

【0031】〔比較例1の効果の説明〕図4の(a)及び(b)に示すように、同様に作成したTaコンデンサではNbコンデンサでみられたような誘電損失($\tan \delta$)の異常な挙動はみられない。図4の(a)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理なしで製造したTaコンデンサの静電容量と誘電損失($\tan \delta$)の周波数特性を示す図であり、図4の(b)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理をして製造

したTaコンデンサの静電容量と誘電損失($\tan \delta$)の周波数特性を示す図である。

【0032】誘電損失($\tan \delta$)の異常な周波数特性挙動の現象は、Nbコンデンサに特有のものと考えられる。これはTa酸化皮膜表面と比較してNb酸化皮膜表面には粒界・格子欠陥などが多いため、異常な現象がみられるのではないかと考えられる。

【0033】〔実施例2及び比較例2〕〔実施例2及び比較例2の構成〕

比較例1で示したように、Taコンデンサ、即ち、陽極体としてTaを用いた固体電解質コンデンサでは誘電損失の特異な挙動はみられない。しかし、Nb固体電解コンデンサでも工程中に前記した熱処理以外にも熱がかかることがある。例えば、Agペースト塗布・焼き付け時などである。この時の焼き付け温度は、実施例1の先の熱処理温度200℃～240℃より低温であるが、加熱時間が10分など長い工程もある。そこで熱処理の時間は変化させず、かける温度を変化させた場合どの程度の温度で誘電損失の挙動に効果が現れるか調査した。用いた試料の製造工程は前記実施例1と同じである。

【0034】〔実施例2及び比較例2の動作の説明〕前記実施例1と同様に行うが、かける熱の温度を変化させた。即ち、熱処理なし(比較例2-1)、150℃(比較例2-2)、180℃(比較例2-3)、200℃(実施例2-1)及び220℃(実施例2-2)である。その他の条件は前記実施例1と同じである。

【0035】〔実施例2及び比較例2の効果の説明〕熱処理温度を変化させた場合の結果を図5に示す。図5に示すように、熱処理温度150℃(比較例2-2)、180℃(比較例2-3)では誘電損失の周波数挙動に特異なピーク(極大値)がみられた。200℃(実施例2-1)ではピークはとらず値は上昇していき、Taコンデンサの周波数挙動と同じであった。220℃(実施例2-2)では誘電損失の値は低下していき完全にピークは見えなくなった。このことから誘電損失にはかけた時間より温度が影響していると考えられる。

【0036】〔実施例3〕〔実施例3の構成〕前記実施例2及び比較例2では熱処理の温度について扱った。本実施例では熱処理の雰囲気について変化させた場合の影響について検討した。実施例1で説明した通り実施例1の熱処理は大気中で行っている。これに対して本実施例では、大気中にも多少であるが水分が含まれていることに鑑み、熱処理を乾燥した窒素中で行ってみた。これ以外の製造工程は前記実施例1と同じである。

【0037】〔実施例3の動作の説明〕前記実施例1と同様に行うが、大気中でなく窒素雰囲気において熱処理を行った。その他の条件は前記実施例1と同じである。

【0038】〔実施例3の効果の説明〕窒素雰囲気中で熱処理を行うと、誘電損失の異常な挙動は抑制できた。窒素中の水分は空気中と比較して少なく、よりいっそう

の効果が出たものだと考えられる。

【0039】〔比較例3〕〔比較例3の構成〕

前記実施例1で述べた通り、Nb 固体電解コンデンサにおいて固体電解質層作成後の工程、即ち、グラファイト層形成、Ag 層形成からモールド外装までに熱処理を行うと誘電損失の挙動・静電容量の安定化に効果がある。これに対してそれ以前の工程で同様の熱処理を行うと、誘電損失の挙動にどのような挙動がみられるか検討した。Nb 固体電解コンデンサの製造方法において固体電解質層形成前で化成後の試料Aを用い熱処理を行った。化成までの工程は前記実施例1に記した製造工程に同じである。

【0040】〔比較例3の動作の説明〕上述の試料Aに前記実施例1で記したものと同一操作を行った。

【0041】〔比較例3の効果の説明〕上述の試料Aをモールド工程後に熱処理を行うと、図6に示すように、この試料Aを用いてコンデンサを製造した場合でも誘電損失の周波数特性挙動に変化がみられ、誘電損失の異常なピークが熱処理をしたにもかかわらず出現した。この結果より、固体電解質層形成前に熱処理を行っても、誘電損失の異常な挙動は抑制できず、固体電解質層形成工程以前の熱処理は効果がないことが確認された。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のNb 固体電解コンデンサの製造方法によれば、誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動・誘電分散が抑制され、静電容量が安定化したNb 固体電解コンデンサを製造することができる。

【0043】その理由は、本発明のNb 固体電解コンデンサの製造方法が、Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備する第1積層体に、積層膜を形成してNb 固体電解コンデンサを得る製造方法であって、前記第1積層体又は前記第1積層体に1層以上の積層膜を形成した第2積層体における、前記Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去する工程を含むようにしたからである。

【0044】本発明のNb 固体電解コンデンサは、誘電損失 ($\tan \delta$) の異常な周波数特性挙動・誘電分散が抑制され、静電容量が安定化している。その第1の理由は、本発明のNb 固体電解コンデンサが、本発明のNb 固体電解コンデンサの製造方法により製造され、前記Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間の吸着水を除去したからである。また、その第2の理由は、本発明のNb 固体電解コンデンサが、Nb 陽極体と、Nb 酸化物層と、前記Nb 酸化物層に形成された固体電解質層を具備するNb 固体電解コンデンサであって、前記Nb 酸化物層と前記固体電解質層との間に前記Nb 酸化物層に吸着する吸着水を有さないようにしたからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例1のNb 固体電解コンデンサの製造工程のフローチャートである。

【図2】図2の(a)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理を行わない従来の製造方法で製造したNb コンデンサの容量・ $\tan \delta$ の周波数特性を示す図であり、図2の(b)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理を行った実施例1の製造方法で製造したNb コンデンサの容量・ $\tan \delta$ の周波数特性を示す図である。

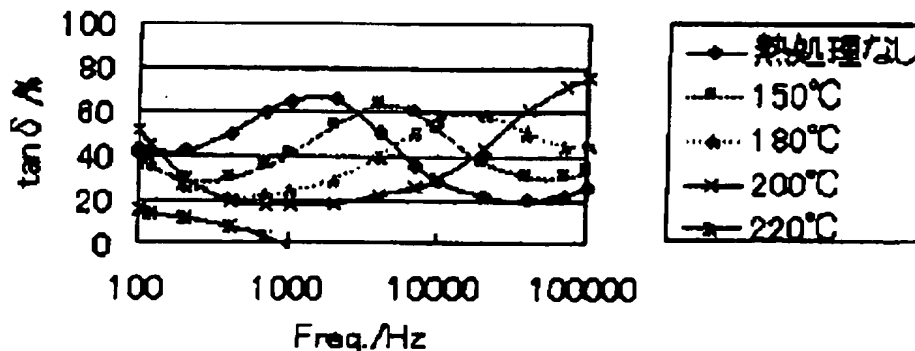
【図3】図3は、Nb 酸化物層と固体電解質層との界面の一例の模式図である。

【図4】図4の(a)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理を行わないで製造したTa コンデンサの容量・ $\tan \delta$ の周波数特性を示す図であり、図4の(b)は、固体電解質層を形成した後に200℃以上の熱処理を行って製造したTa コンデンサの容量・ $\tan \delta$ の周波数特性を示す図である。

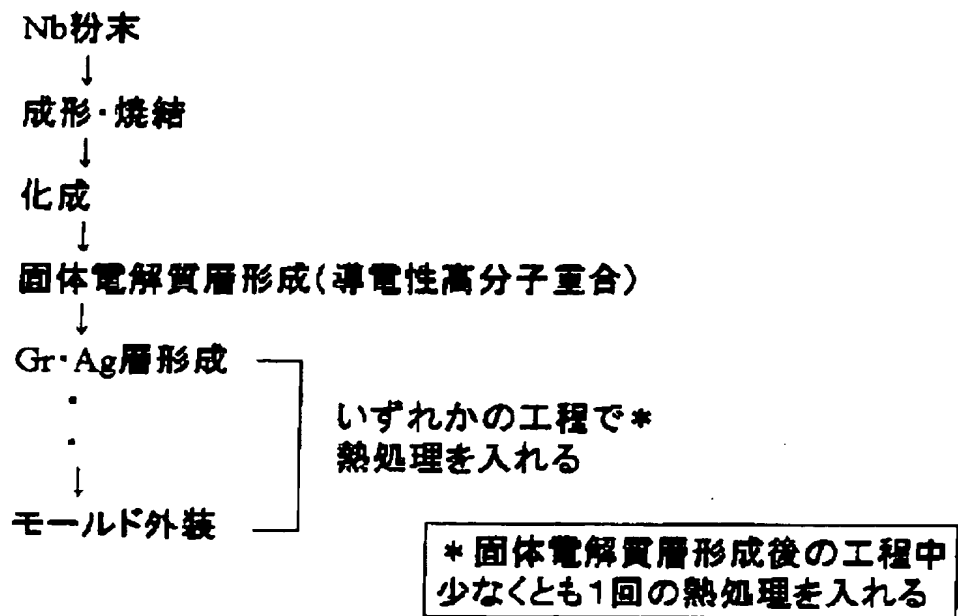
【図5】図5は、熱処理温度と誘電損失の挙動を示す図である。

【図6】図6は、固体電解質層を形成する前に200℃以上の熱処理を行って製造したNb コンデンサの誘電損失の挙動を示す図である。

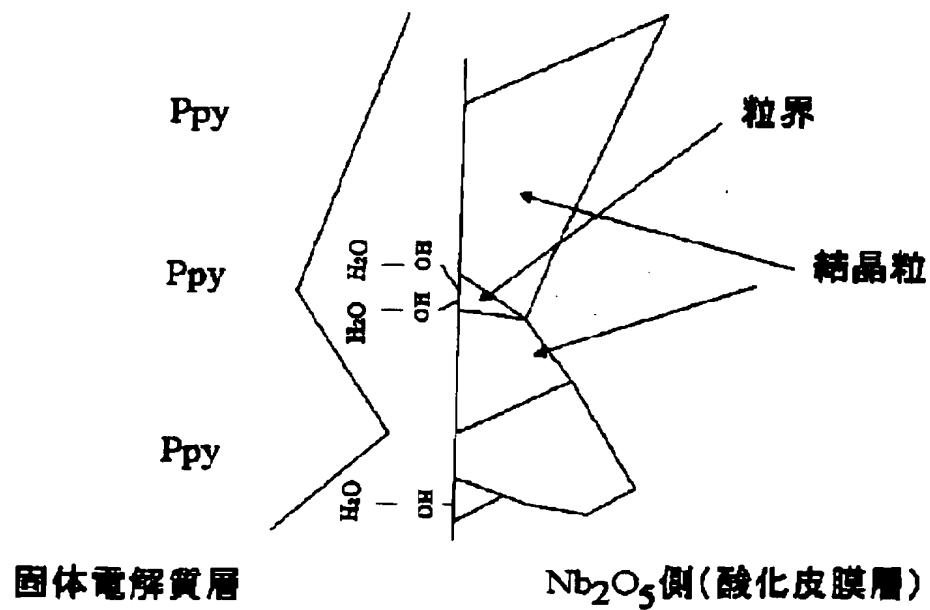
【図5】



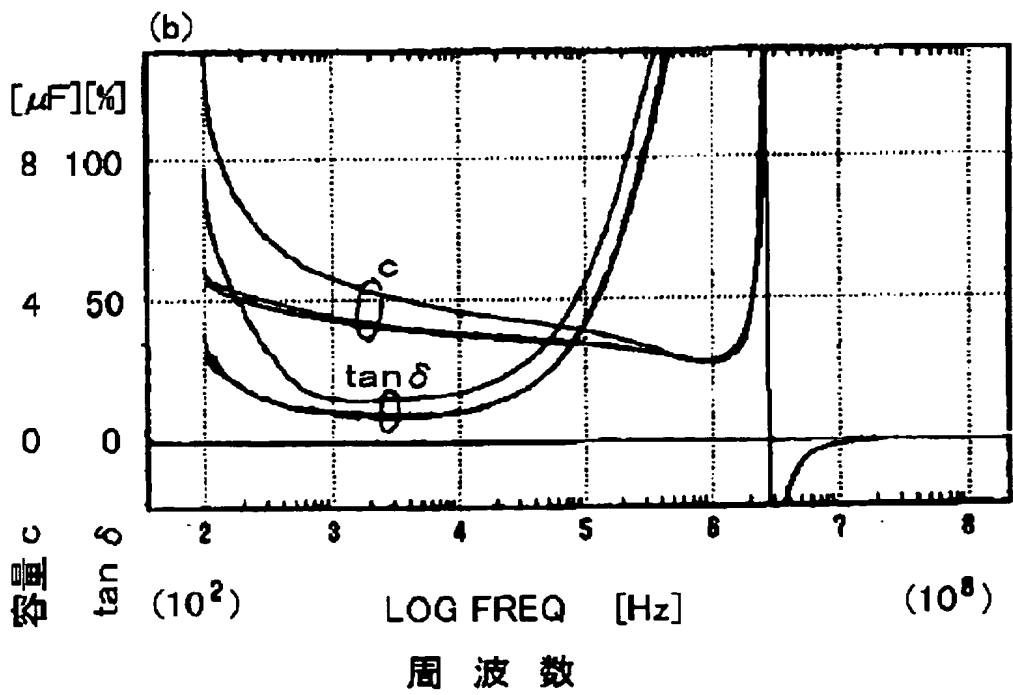
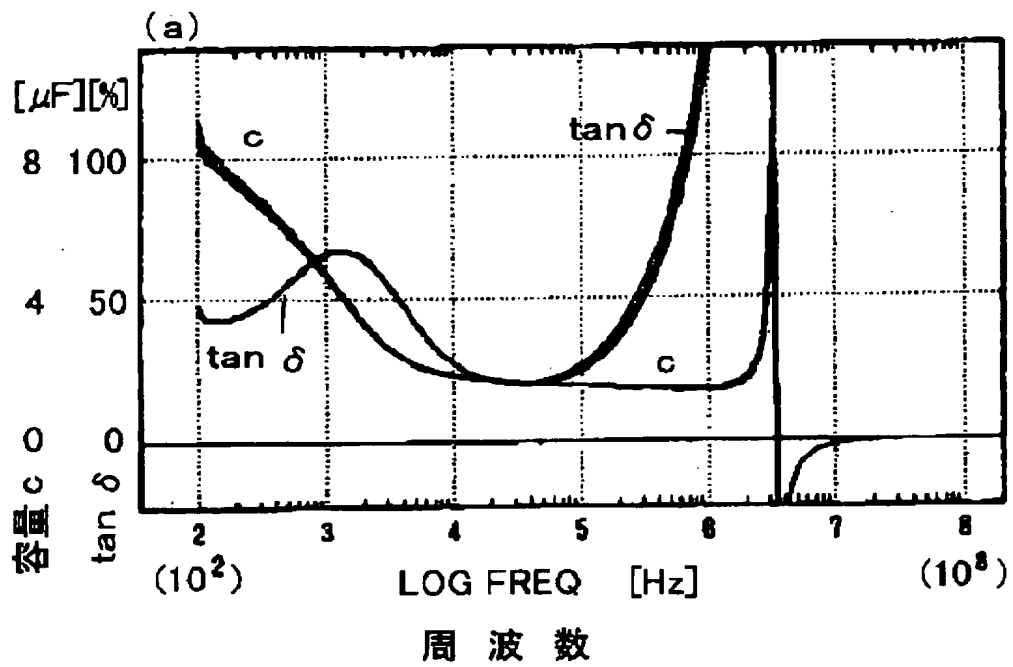
【図1】



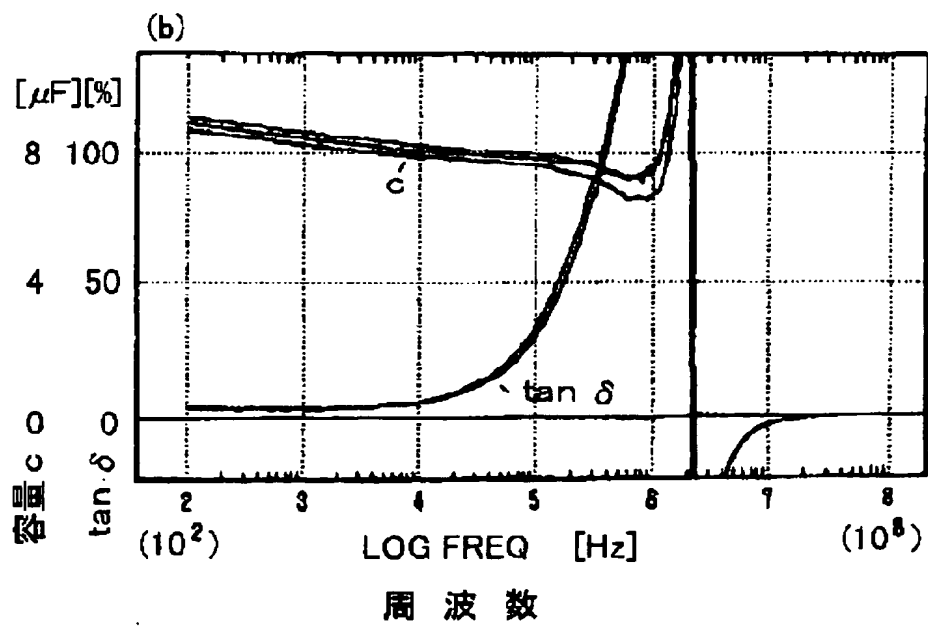
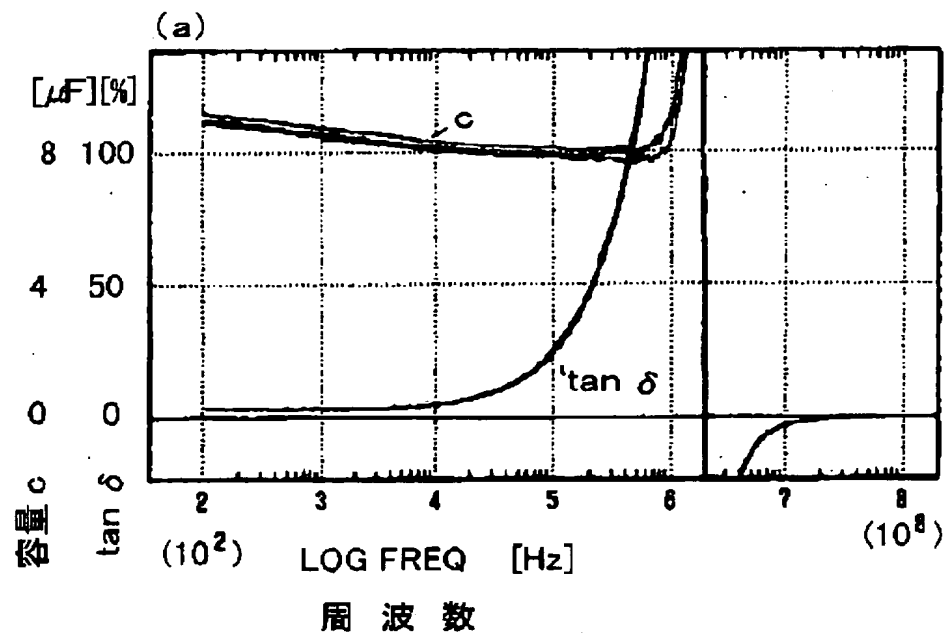
【図3】



【図 2】



【図4】



【図6】

